

T S1/3,DS,BA/ALL

1/3,DS,BA/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011673174

WPI Acc No: 1998-090083/199809

XRAM Acc No: C98-030548

XRPX Acc No: N98-071408

New oxime sulphonate compounds and acid-producing agents for resist pattern - preferably have lower alkyl, or halogenated lower alkyl, groups

Patent Assignee: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD (TOKQ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9208554	A	19970812	JP 9618007	A	19960202	199809 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9618007 A 19960202

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9208554	A		9	C07C-307/02	

Abstract (Basic): JP 9208554 A

Oxime sulphonate compounds of formula (1) are new. R1 and R2 = optionally substituted hydrocarbon group preferably lower alkyl, or halogenated lower alkyl.

USE - Used as acid-producing agents for resist patterns.

Dwg.0/0

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-208554

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月12日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C307/02		7419-4III	C07C307/02	
G03F 7/004	503		G03F 7/004	503

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願平8-18007

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月2日

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(72) 発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京
応化工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 オキシムスルホネート化合物及びレジスト用酸発生剤

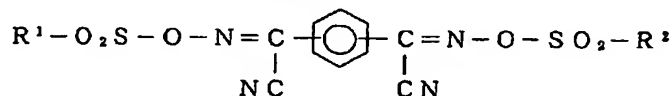
(57) 【要約】

【課題】 レジストの酸発生剤として用いた場合、酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与える新

規なオキシムスルホネート化合物を提供する。

【解決手段】 一般式

【化1】



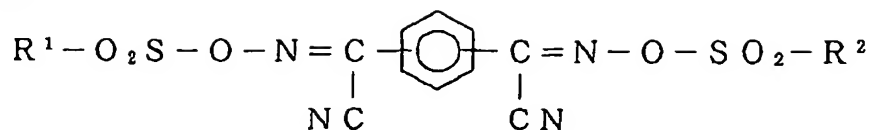
(R¹及びR²は炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよ

い) で表わされるオキシムスルホネート化合物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい)で表わされるオキシムスルホネート化合物。

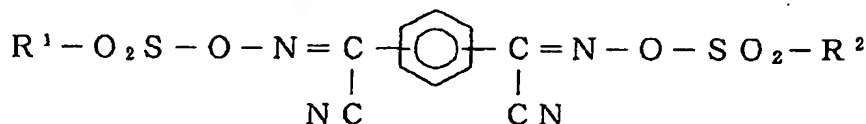
【請求項2】 R^1 及び R^2 が非芳香族性炭化水素基又はハロゲン化非芳香族性炭化水素基である請求項1記載の

オキシムスルホネート化合物。

【請求項3】 R^1 及び R^2 が共に低級アルキル基又はハロゲン化低級アルキル基である請求項2記載のオキシムスルホネート化合物。

【請求項4】 一般式

【化2】



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基又は置換基を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも異なってもよい)で表わされるオキシムスルホネート化合物から成るレジスト用酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なオキシムスルホネート化合物及びレジスト用酸発生剤に関するものであり、さらに詳しくは、レジスト用酸発生剤として有用なシアノ基をもつオキシムスルホネート基2個を有する化合物、及びこの化合物から成るレジスト用酸発生剤に関するものである。

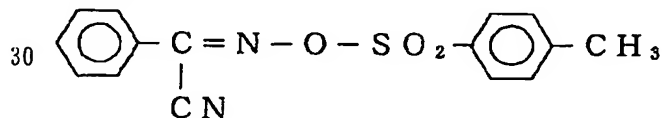
【0002】

【従来の技術】これまで、オキシムスルホネート化合物に関する技術としては、酸硬化性のアミノ樹脂とオキシムスルホネートとを含有する熱硬化性塗布液(ヨーロッパ特許出願第44115A1号公報)、酸硬化性樹脂とオキシムスルホネート化合物を含有する焼き付け仕上げ材料を短波光で照射し硬化させる方法(特開昭60-65072号公報)、重合性エチレン型不飽和基、エポキシ基、水酸基などの置換基を有するオキシムスルホネート化合物及びそのポリマー(特開昭61-251652号公報)、フィルム形成性有機材料とオキシムスルホネート基及び芳香族基を有する感光性物質とから成る組成物を用いる画像形成方法(特開平1-124848号公

報)、アルカリ可溶性樹脂、オキシムスルホネート化合物及び感度増強性架橋剤を含むレジスト組成物(特開平2-154266号公報)、オキシムスルホネート化合物を用いたネガ型パターンの形成方法(特開平2-161444号公報)、オキシムスルホネート化合物を含むi線用レジスト(特開平6-67433号公報)などが知られ、これらには以下のシアノ基を有するオキシムスルホネート化合物が記載されている。

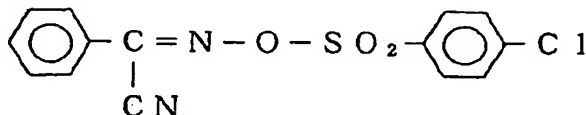
【0003】(イ) α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル

【化3】



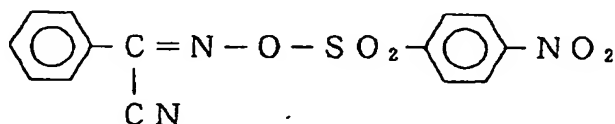
(ロ) α -(p-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル

【化4】



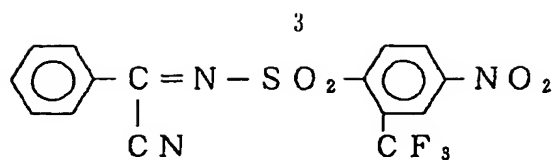
(ハ) α -(4-ニトロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル

【化5】

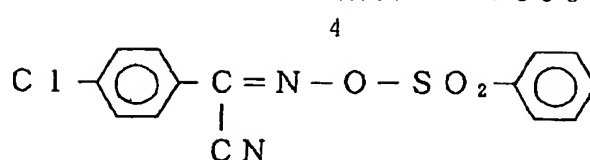


(ニ) α -(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル

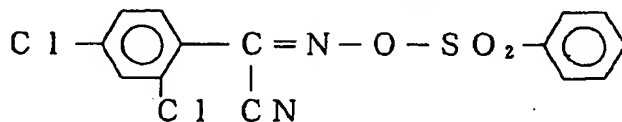
【化6】



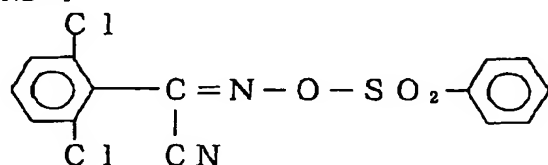
(ホ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 -
クロロフェニルアセトニトリル
【化7】



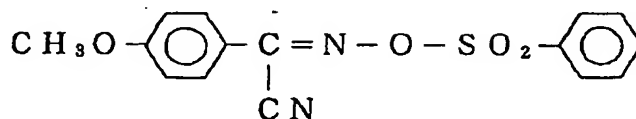
(ヘ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル
【化8】



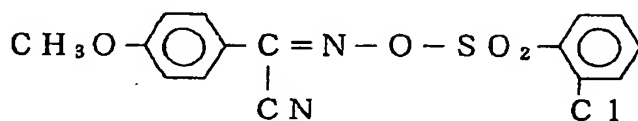
(ト) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル
【化9】



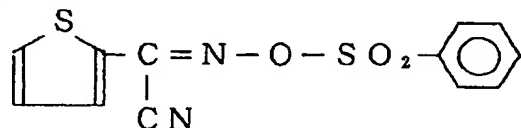
(チ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 -
メトキシフェニルアセトニトリル
【化10】



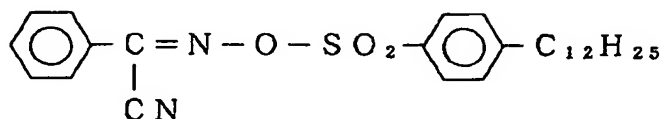
(リ) α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル
【化11】



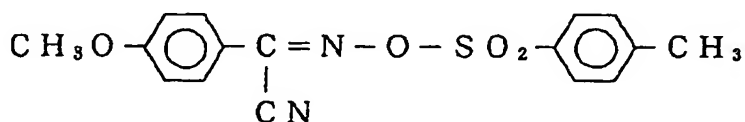
(ヌ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 -
チエニルアセトニトリル
【化12】



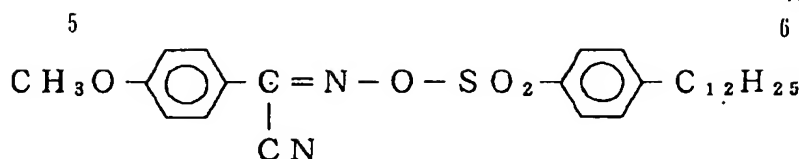
(ル) α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル
【化13】



(ヲ) α - (4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル
【化14】

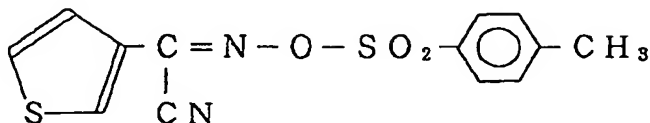


(ワ) α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル
【化15】



(カ) α - (トシルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセ
トニトリル

【化16】



このようなオキシムスルホネート化合物は、放射線を受
受するとスルホン酸エステルの結合が切断され、相当す
るスルホン酸を発生するため、化学増幅型レジストの酸
発生剤として用いられている。

【0004】このようなオキシムスルホネート化合物
は、1分子から1分子のスルホン酸しか発生しないた
め、添加量に基づく酸発生量が少なく、例えば、ネガ型
レジストに使用した場合、レジストパターンのトップ部
分が細くなり、良好なパターン形状が得られないという
欠点がある上、マスクパターンに対するレジストパター
ンの寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性についても十分
満足しうる結果が得られない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような
事情のもとで、レジストの酸発生剤として用いた場合、
酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光

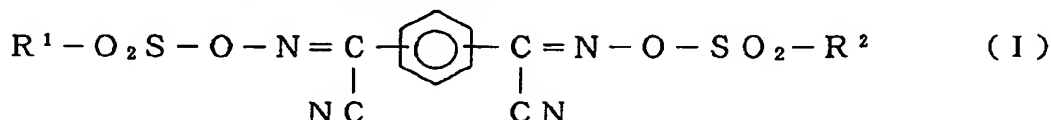
余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与
える新規なオキシムスルホネート化合物を提供すること
を目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、レジスト
の酸発生剤として好適なオキシムスルホネート化合物に
ついて鋭意研究を重ねた結果、シアノ基をもつオキシム
スルホネート基がフェニレン基に2個結合した構造のオ
キシムスルホネート化合物は、レジスト用の酸発生剤と
したときに、酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法
忠実性、露光余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパ
ターンを与えることを見出し、この知見に基づいて本発
明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、一般式

【化17】



(式中の R^1 及び R^2 は、それぞれ炭化水素基又は置換基
を有する炭化水素基であり、それらはたがいに同一でも
異なってもよい)で表わされるオキシムスルホネート
化合物、及びこのオキシムスルホネート化合物から成
るレジスト用酸発生剤を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のオキシムスルホネート化
合物は、前記一般式(I)で表わされる文献未載の新規
な化合物であって、一般式(I)において、 R^1 及び R^2
の炭化水素基は、芳香族炭化水素基、脂肪族炭化水素
基、脂環式炭化水素基のいずれでもよい。この芳香族炭
化水素基としては、炭素数6~14のものが好ましく、
置換基を有していても有さなくてもよい。このようなも
のとしては、例えばフェニル基、トリル基、メトキシフ
ェニル基、キシリル基、ピフェニル基、ナフチル基、ア
ントリル基などが挙げられる。また、脂肪族炭化水素基
は不飽和のもの飽和のものいずれでもよいし、直鎖
状、枝分れ状のいずれでもよいが、炭素数1~12のも
のが好ましい。この脂肪族炭化水素基の例としては、メ
チル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n -

ブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、n
-ペンチル基、n - オクチル基、n - ドデシル基、エテ
ニル基、プロベニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、
ヘキセニル基、オクタジエニル基などを挙げることがで
きる。さらに脂環式炭化水素基の例としては、シクロペ
ンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シク
ロドデシル基を、シクロアルケニル基の例としては、1
-シクロブテニル基、1 - シクロペンテニル基、1 - シ
クロヘキセニル基、1 - シクロヘプテニル基、1 - シク
ロオクテニル基などを挙げることができる。

【0009】一方、 R^1 及び R^2 の炭化水素基は、置換基
を有するものでもよい。この置換基としては塩素原子、
臭素原子、フッ素原子などのハロゲン原子、水酸基、ア
シル基、アルコキシ基などがある。置換基を有する炭
化水素基の中で、特に好ましい例は、ハロゲン化炭化水
素基、例えばクロロメチル基、トリクロロメチル基、ト
リフルオロメチル基、2 - ブロモプロピル基のような炭
素数1~4のハロゲン化アルキル基である。なお、該 R^1
及び R^2 はたがいに同一であってもよいし、異なってい
てもよい。

【0010】本発明のオキシムスルホネート化合物は、1分子から2分子のスルホン酸を発生するため、同一露光量でも酸の発生効率が高い。また、このオキシムスルホネート化合物の分子が大きすぎると耐熱性が悪くなる傾向があるので、R¹及びR²は、共にアルキル基やハロゲン化アルキル基の場合が好ましい。このようなオキシムスルホネート化合物は、露光光に対する透明性が高く、レジスト中の添加量を増やしてもレジストの透明性を下げないため、感度を向上させることができる上、解像度や断面形状の優れたレジストパターンを与える。レジストパターン形状に起因する露光後加熱処理 (Post exposure bake) 時における酸の拡散しやすさを考慮すると、R¹及びR²がアルキル基やハロゲン化アルキル基であるもの、中でも炭素数1~4の低級アルキル基や炭素数1~4の低級ハロゲン化アルキル基が好ましい。

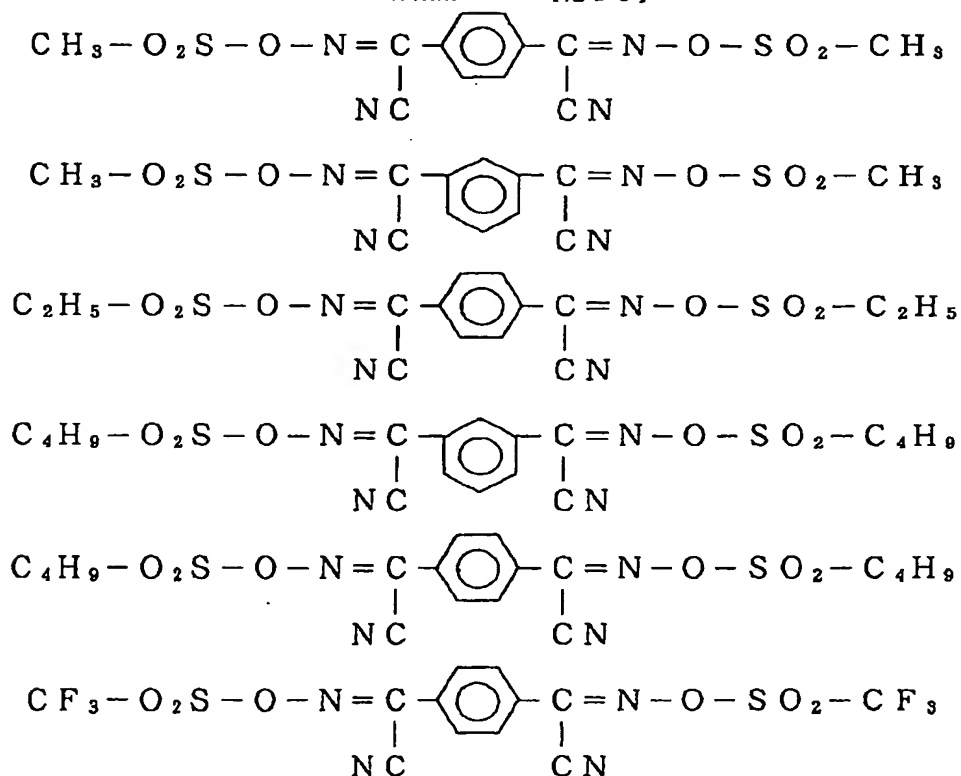
【0011】本発明の一般式(1)で表わされるオキシムスルホネート化合物は、それ自体公知の方法を参考にして、製造することができる。すなわち、テトラヒドロフラン、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの有機溶

媒中において、ピリジン、トリエチルアミンなどの塩基性触媒の存在下、オキシム基含有化合物とスルホン酸クロリド基含有化合物とをエステル化反応することにより製造できる。また、原料として用いられるオキシム基含有化合物は、公知の方法[「ザ・システムティック・アイデンティフィケーション・オブ・オーガニック・コンパウンズ(The Systematic Identification of Organic Compounds)」(John Wiley & Sons), 第181ページ(1980年)、「ディ・マクロモレキュラレ・ケミー(Die Makromolekulare Chemie)」, 第108巻, 第170ページ(1967年)、「オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis)」, 第59巻, 第95ページ(1979年)]に記載されている方法によって製造することができる。

【0012】本発明の一般式(1)で表わされるオキシムスルホネート化合物の例としては、次に示すものを挙げるができる。

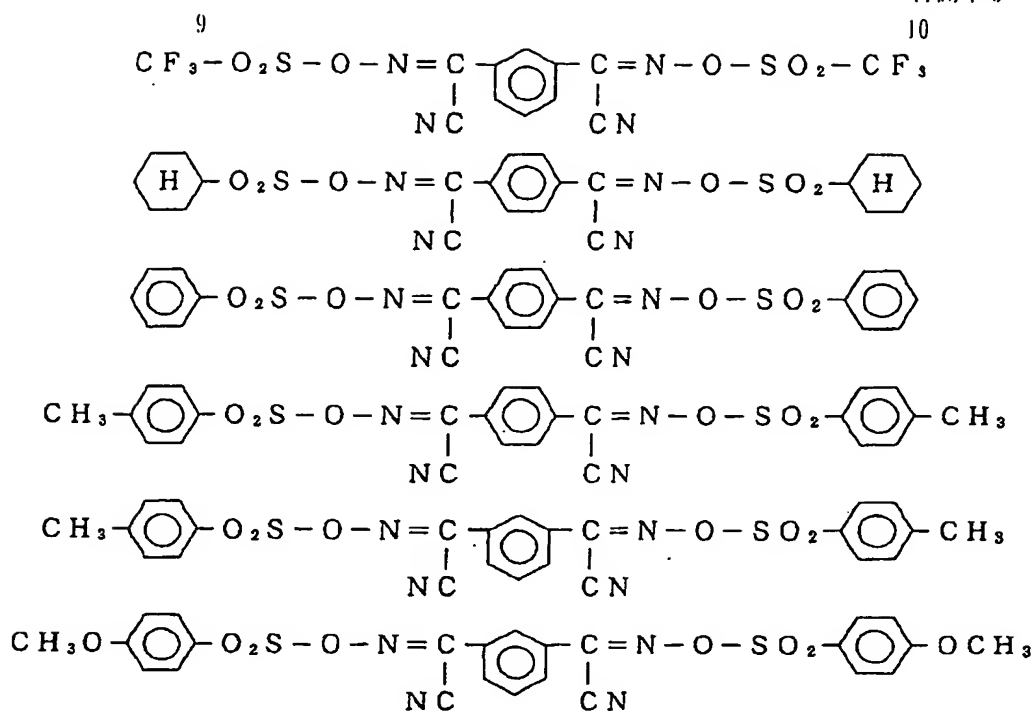
【0013】

【化18】



【0014】

【化19】



【0015】本発明はまた、前記一般式(1)で表わされるオキシスルホネート化合物から成るレジスト用酸発生剤をも提供するものであり、このレジスト用酸発生剤をフィルム形成性物質と混合して、レジスト用感光性組成物を調製することができる。この際の配合量としては、フィルム形成性物質100重量部に対し、1~30重量部が適当である。

【0016】

【発明の効果】本発明のオキシスルホネート化合物は、文献未載の新規な化合物であって、レジストの酸発生剤として有用である。すなわち、レジストの酸発生剤

として用いた場合、酸の発生効率が高く、パターン形状、寸法忠実性、露光余裕度及び耐熱性などに優れるレジストパターンを与えることができるといった効果が発揮される。

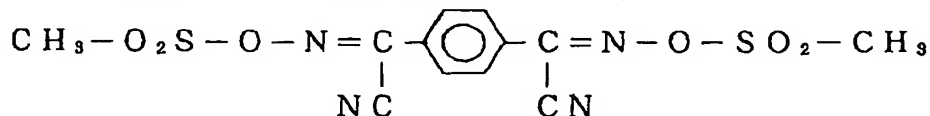
【0017】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0018】実施例1

以下のようにして、式

【化20】



の構造を有するオキシスルホネート化合物を製造した。ビス(α-ヒドロキシイミノ)-p-フェニレンジアセトニトリル20g(0.093mol)と、トリエチルアミン22.6g(0.233mol)を含むテトラヒドロフラン200mlとを反応容器に入れ、この溶液を-5℃に冷却したのち、メシルクロリド26.7g(0.233mol)を2時間かけて滴下した。反応混合物を-5℃で2時間かきまぜたのち、約25℃でさらに20時間かきまぜた。次いで、テトラヒドロフランを真空下30℃で留去したのち、得られた生成物22gをアセトニトリルから繰返し再結晶し、融点263℃の白色結晶12.5g(理論量の36.3%)を得た。

【0019】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定し

た結果、769cm⁻¹、840cm⁻¹、1189cm⁻¹、1382cm⁻¹、2240cm⁻¹にピークが認められた。またプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果(溶媒:ジメチルスルホキシド-d₆)、3.68ppm、8.15ppmにピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒:テトラヒドロフラン)、λ_{max}=220nm、ε=7900、λ_{max}=301nm、ε=1220であった。

【0020】実施例2

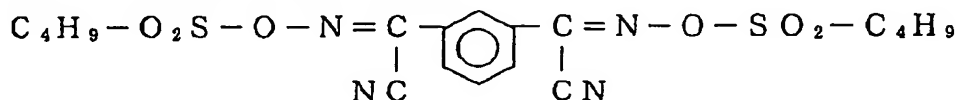
以下のようにして、式

【化21】



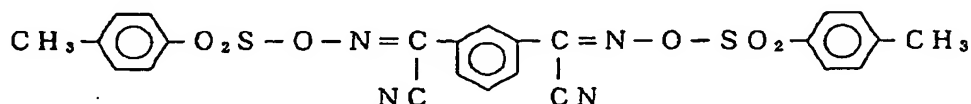
の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造した。実施例 1 において、ビス (α -ヒドロキシイミノ)-p-フェニレンジアセトニトリルの代わりにビス (α -ヒドロキシイミノ)-m-フェニレンジアセトニトリルを用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、得られた生成物 30 g をアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点 196℃の白色結晶 25.8 g (理論量の 72.0%) を得た。

【0021】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 782 cm^{-1} 、 844 cm^{-1} 、 1191 cm^{-1} 、 1382 cm^{-1} 、 2238 cm^{-1} にピークが認め



の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造した。実施例 1 において、ビス (α -ヒドロキシイミノ) - p - フェニレンジアセトニトリルの代わりにビス (α -ヒドロキシイミノ) - m - フェニレンジアセトニトリルを用い、かつメシルクロリドの代わりに 1 - ブタンスルホニルクロリド 3.6 g (0.233 mol) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして反応を行い、得られた生成物 3.2 g をアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点 9.8℃の白色結晶 2.05 g (理論量の 48.5%) を得た。

【0023】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 783 cm^{-1} 、 844 cm^{-1} 、 1191 cm^{-1} の吸収が観察された。



の構造を有するオキシムスルホネート化合物を製造した。ビス (α -ヒドロキシイミノ)-*m*-フェニレンジアセトニトリル 10 g (0.0465 モル) と、トリエチルアミン 11.3 g (0.116 モル) を含むテトラヒドロフラン 200 ml とを反応容器に入れ、この溶液を -5℃ に冷却したのち、*p*-トルエンスルホニルクロリド 22.1 g (0.116 モル) を 2 時間かけて滴下した。反応混合物を -5℃ で 2 時間かきまぜたのち、約 25℃ でさらに 20 時間かきまぜた。次いで、テトラヒドロフランを真空中 30℃ で留去したのち、得られた生成物 12 g をアセトニトリルから繰返し再結晶し、融点 205℃ の白色結晶 10 g (理論量の 41.3%) を得た。

られた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果(溶媒:ジメチルスルホキシド- d_6)、3.65 ppm、7.89 ppm、8.27 ppm、8.29 ppmにピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒:テトラヒドロフラン)、 $\lambda_{\text{max}} = 211 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 6500$ 、 $\lambda_{\text{max}} = 269 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 12100$ であった。

【0022】实施例3

以下に示すようにして、式

【化 2 2】

m^{-1} 、 1382 cm^{-1} 、 2239 cm^{-1} にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果（溶媒：アセトン- d_6 ）、 0.98 ppm 、 1.52 ppm 、 1.92 ppm 、 3.70 ppm 、 7.91 ppm 、 8.27 ppm 、 8.40 ppm にピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果（溶媒：テトラヒドロフラン）、 $\lambda_{\text{max}} = 211\text{ nm}$ 、 $\epsilon = 7100$ 、 $\lambda_{\text{max}} = 268\text{ nm}$ 、 $\epsilon = 13500$ であった。

【0024】实施例4

以下のようにして、式

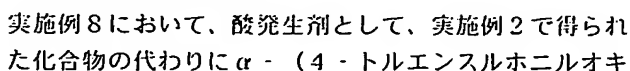
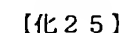
【化 2 3】

【0025】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 773 cm^{-1} 、 836 cm^{-1} 、 1197 cm^{-1} 、 1394 cm^{-1} 、 2237 cm^{-1} にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果（溶媒：ジメチルスルホキシド- d_6 ）、 2.42 ppm 、 7.52 ppm 、 7.77 ppm 、 7.98 ppm にピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果（溶媒：テトラヒドロフラン）、 $\lambda_{\text{max}} = 230\text{ nm}$ 、 $\epsilon = 24000$ 、 $\lambda_{\text{max}} = 270\text{ nm}$ 、 $\epsilon = 17300$ であった。

【0026】 实施例5

以下のようにして、式

【化24】



シイミノ) フェニルアセトニトリル 3 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製した。

【0036】次に、このレジスト溶液を実施例 8 と同様な条件でパターンニングし、同様な定義の感度を測定したところ、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0037】また、このようにして形成された $0.80\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、トップ部分が細くなったレジストパターンであった。また、寸法忠実性、耐熱性についても実施例 8 と同様にして求めたところ、 1.35 と 140°C であった。

【0038】実施例 9

実施例 8 において、酸発生剤として、実施例 2 で得られた化合物の代わりに実施例 3 で得られた化合物 1.5 重量部を用いた以外は、実施例 8 と同様にしてネガ型レジスト溶液を調製した。

【0039】次に、このレジスト溶液を実施例 8 と同様な条件でパターンニングし、同様な定義の感度を測定したところ、 $65\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0040】また、このようにして形成された $0.80\text{ }\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。さらに、寸法忠実性、耐熱性についても実施例 8 と同様にして求めたところ、 1.18 と 200°C であった。